

Bibliographic Information

Polycarbonate-based resin composition for molding weather-resistant lamp covers. Watanabe, Nobuhiro; Nakae, Mitsugu; Kikuma, Toshinao. (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2002), 6 pp. CODEN: JKXXAF JP 2002003710 A2 20020109 Patent written in Japanese. Application: JP 2000-182688 20000619. CAN 136:86877 AN 2002:25938 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2002003710	A2	20020109	JP 2000-182688	20000619

Priority Application

JP 2000-182688	20000619
----------------	----------

Abstract

Title compn. comprises (A) polycarbonates (e.g., Toughlon FN 2200) 100, (B) UV absorbers with max. absorption in the range of 350-400 nm (e.g., Kemisorb 79) 0.05-2, and (C) fluorescent brighteners (e.g. Uvitex OB) 0.00001-1 wt%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3710

(P2002-3710A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/07		C 0 8 K 5/07	
5/1545		5/1545	
5/3475		5/3475	
5/3492		5/3492	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-182688(P2000-182688)	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横網一丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年6月19日(2000.6.19)	(72) 発明者	渡辺 信廣 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	中江 貢 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	菊間 利尚 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
		Fターム(参考)	4J002 CG011 CG021 EE036 EL087 EU176 EU186 EU227 FD056 FD207 GP01

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高圧水銀ランプやメタルハライドランプなどの光を照射した場合でも十分な耐候性を有する成形品を得ることができるポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、(a) 350～400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有しない紫外線吸収剤0.05重量部以上で2質量部未満と、(b) 蛍光増白剤0.00001～1質量部とを含有させてなるポリカーボネート樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂100質量部に對し、(a)350～400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有しない紫外線吸収剤0.05質量部以上で2質量部未満と、(b)蛍光増白剤0.00001～1質量部とを含有させてなるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 ポリカーボネート樹脂100質量部に對し、(a)成分が0.1～1質量部であり、(b)成分が0.0001～0.1質量部である請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 (b)成分がベンゾオキサゾリル系化合物又はクマリン系化合物である請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 (b)成分が構造中に硫黄原子を含まない化合物である請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (a)成分が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物及びトリアジン系化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる射出成形品。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボ樹脂組成物を成形してなる照明灯カバー。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボ樹脂組成物を成形してなる車両用灯具レンズ又は車両用灯具カバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、十分な耐候性を有する成形品を得ることができるポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃特性や耐熱性に優れ、様々な分野において幅広く利用されているが、耐候性の面でやや問題を有しており、通常の太陽光源だけでなく、高圧水銀ランプやメタルハライドランプの光を照射した場合でも、有害な黄色変化等を起こすことがある。

【0003】このため、従来ではポリカーボネート樹脂に種々の光安定剤が単独あるいは複数種含有された樹脂組成物が使用されており、また提案されている。例えば、特開平7-196904号公報には、ポリカーボネート樹脂にベンゾトリアゾール化合物からなる紫外線吸収剤とクマリン化合物及びナフタルイミド化合物から選ばれる蛍光増白剤が添加されたポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。また、特開平10-176103号公報には、ポリカーボネート樹脂にトリアジン化合物からなる紫外線吸収剤とクマリン化合物及びナフタル

イミド化合物から選ばれる蛍光増白剤が添加されたポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、未だ十分な耐候性を有しているとはいえず、より一層の改善が切望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記状況に鑑みなされたもので、高圧水銀ランプやメタルハライドランプなどの光を照射した場合でも十分な耐候性を有する成形品を得ることができるポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、特定の紫外線吸収剤及び蛍光増白剤を含有した樹脂組成物を用いて得られた成形品が十分な耐候性を有することを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. ポリカーボネート樹脂100質量部に對し、(a)350～400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有しない紫外線吸収剤0.05質量部以上で2質量部未満と、(b)蛍光増白剤0.00001～1質量部とを含有させてなるポリカーボネート樹脂組成物。
2. ポリカーボネート樹脂100質量部に對し、(a)成分が0.1～1質量部であり、(b)成分が0.0001～0.1質量部である前記1記載のポリカーボネート樹脂組成物。
3. (b)成分がベンゾオキサゾリル系化合物又はクマリン系化合物である前記1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
4. (b)成分が構造中に硫黄原子を含まない化合物である前記1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
5. (a)成分が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物及びトリアジン系化合物から選ばれる少なくとも一種である前記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
6. 前記1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる射出成形品。
7. 前記1～5のいずれかに記載のポリカーボ樹脂組成物を成形してなる照明灯カバー。
8. 前記1～5のいずれかに記載のポリカーボ樹脂組成物を成形してなる車両用灯具レンズ又は車両用灯具カバー。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体と

の反応により製造される芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。

【0008】この二価フェノールとしては、種々のものが用いられるが、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが好適なものとして挙げられる。これら二価フェノールの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。そして、これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0009】また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどを用いることができる。さらに具体的には、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

【0010】そして、このポリカーボネート樹脂の化学構造は、その分子鎖が線状構造または環状構造もしくは分岐構造を有しているものを用いることができる。このうち、分岐構造を有するポリカーボネート樹脂としては、分岐剤として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)などを用いて製造したものが好ましく用いられる。また、このポリカーボネート樹脂として、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体を用いて製造されたポリエステルカーボネート樹脂を用いることもできる。さらに、これら種々の化学構造を有するポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

【0011】また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、さらに好ましくは15,000~25,000である。この粘度平均分子量(M_v)は、ウペローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$ の式により算出した値である。このようなポリカーボネート樹脂の分子量の調節には、フェノール、p-ter

t-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0012】さらに、このポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることもできる。この共重合体は、例えば、ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、これに二価フェノールの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用いて界面重縮合反応することにより製造することができる。この場合のポリオルガノシロキサン構造部分としては、ポリジメチルシロキサン構造、ポリジエチレンシロキサン構造、ポリメチルフェニルシロキサン構造、ポリジフェニルシロキサン構造を有するものが好適に用いられる。

【0013】また、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体としては、そのポリカーボネート部分の重合度が3~100であり、ポリオルガノシロキサン部分の重合度が2~500程度であるものが好適に用いられる。また、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体におけるポリオルガノシロキサン部分の含有割合としては、0.5~30質量%、好ましくは1~20質量%であるものが好適である。さらに、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量は、5,000~100,000、好ましくは10,000~30,000であるものが好適に用いられる。

【0014】次いで、前記ポリカーボネート樹脂に配合する(a)、(b)成分について順次説明する。

(a) 紫外線吸収剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(a)成分は、350~400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有しないものが必須である。350~400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有する化合物であると、初期の黄変度(YI)が大きく使用に耐えないものとなる。化合物としては、350~400nmの紫外線領域に極大吸収波長を有しない紫外線吸収剤であれば特に限定されないが、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物又はトリアジン系化合物が好ましい。

【0015】ベンゾトリアゾール系化合物として、具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(ベンゾトリ

アゾール-2-イル)フェノール]等を挙げることができる。

【0016】ベンゾフェノン系化合物として、具体的には、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エトキシベンゾフェノン等を挙げることができる。

【0017】トリアジン系化合物として、具体的には、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシル)オキシフェノール、2-(4,6-ビス-2,4-ジメチルフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシル)オキシフェノール等を挙げることができる。

【0018】本発明の樹脂組成物のうち、上記(a)成分の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し0.05質量部で2質量部未満、好ましくは0.1~1質量部である。この含有量が0.05質量部未満であると、所望の耐候性を得ることが難しく、2質量部以上であると、紫外線の吸収剤の種類によっては着色が激しく使用できないものもあるので好ましくない。

【0019】(b)蛍光増白剤

蛍光増白剤は、樹脂組成物の色調を白色あるいは青白色に改善するために使用するもので、光線の紫外部のエネルギーを吸収し、可視部に放射する作用するものであれば、特に限定されないが、ベンゾオキサゾリル系化合物又はクマリン系化合物が好ましい。しかし、それらの化合物の構造の中に硫黄原子を含まないものが好ましい。

【0020】好ましいベンゾオキサゾリル系化合物として、具体的には、4-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-4'-(5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン、4,4'-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン、4,4'-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル)フラン等を挙げることができる。

【0021】好ましいクマリン系化合物として、3-フェニル-7-アミノクマリン、3-フェニル-7-(イミノ-1',3',5'-トリアジン-2'-ジエチルアミノ-4'-クロロ)クマリン、3-フェニル-7-(イミノ-1',3',5'-トリアジン-2'-ジエチルアミノ-4'-メトキシ)クマリン、3-フェニル-7-ナフトリアゾールクマリン、4-メチル-7-ヒドロキシクマリン等を挙げることができる。

【0022】本発明の樹脂組成物のうち、上記(b)成分の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し0.00001~1質量部、好ましくは0.0001~0.1質量部である。この含有量が0.00001質量部未満であると、白色化する効果が低く所望の発色が得られず、1質量部を超えると、増白剤自体の色が黄色系の色を呈しているため、青系の綺麗な発色が得られず好ましくない。

【0023】本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、上記の各成分の他に、成形品に要求される特性に応じて、一般の熱可塑性樹脂やその組成物に用いられている添加剤の適宜量を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)などが挙げられる。

【0024】次に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法については、前記の(a),(b)成分および必要に応じて用いられる各種添加剤成分を、成形品の要求特性に見合う配合割合において配合し、混練すればよい。ここで用いる混合機や混練機としては、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニダなどによることができる。混練の際の加熱温度は、通常240~300℃の範囲で適宜選択される。この熔融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、予め、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と熔融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

【0025】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、発泡成形法などにより、各種の成形品を製造することができる。この場合、前記各成分を熔融混練してペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて射出成形や、射出圧縮成形による射出成形品を製造する方法が、特に好適である。また、この射出成形法として、ガス注入成形法を採用すると、引けがなく外観に優れるとともに、軽量化された成形品を得ることができる。このようにして得られるポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、照明灯カバー、車両用灯具レンズ、車両用灯具カバー等に用いることができる。

【0026】

【実施例】次いで、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

〔実施例1~8および比較例1~5〕第1表に示す配合割合(ポリカーボネート樹脂100質量部に対する質量部)において、各成分を混合し、50mm単軸押出し機(NVC50)にて280℃で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを、45トン射出成形機(東芝機械社製、IS45PV)を用いて射出成形して30×40mmで厚み2mmの試験片を得た。得られた試験片について耐候性を下記の要領で評価し、その結果を第1表に示す。

【0027】なお、用いた原材料および耐候性評価方法を次に示す。

〔原材料〕ポリカーボネート樹脂として、ビスフェノールAを原料とし、JIS K 7210に準拠〔温度300℃、荷重11.77N〕した条件下に測定したメルトフローレート（MFR）が10g/10分であり、かつ粘度平均分子量が21,600であるポリカーボネート樹脂〔出光石油化学社製：タフロンFN2200〕を用いた。

【0028】（a）紫外線吸収剤

a-1：2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール（極大吸収波長300nm, 340nm）〔KEMISORB79、ケミプロ化成社製〕

a-2：2-（4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル）-5-（ヘキシル）オキシフェノール（極大吸収波長274nm, 341nm）〔TINUVIN 1577、チバスペシャリティケミカル社製〕

a-3：プロパンジオン酸，〔（4-メトキシフェニル）-メチレン〕-ジメチルエステル（極大吸収波長308nm）〔sanduvor PR-25、クラリアント社製〕

a-4：2,4-ジ-tert-ブチル-6-（5-ク

ロロベンゾトリアゾール）（極大吸収波長314nm, 353nm）〔TINUVIN 327、チバスペシャリティケミカル社製〕

【0029】（b）蛍光増白剤

b-1：4,4'-ビス（ベンゾオキサゾール-2-イル）スチルベン〔uvitexOB-1、チバスペシャリティケミカルズ社製〕

b-2：4-（ベンゾオキサゾール-2-イル）-4'-（5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル）スチルベン〔ホスタルックスKS-N、クラリアント社製〕

b-3：2,5-ビス（5'-tert-ブチルベンゾオキサゾール-2-イル）チオフェン〔uvitexOB、チバスペシャリティケミカルズ社製〕

b-4：クマリン系化合物〔Leucopur EGM、チバスペシャリティケミカルズ社製〕

【0030】〔耐候性評価方法〕各試験片をスガ試験機製の強エネルギーキセノンウェザーメーターSC-750WAにてブラックパネル温度83℃、300～400nmのエネルギー照射強度110w/m²、雨無しの条件で、初期と500時間照射後のYIを測定し、差をΔYIとした。なお、YIはJIS K 7103に準拠して測定した。

【0031】

【表1】

第1表-1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配 合 割 合	(a)	a-1	0.2	0.2	1.8	0.5
		a-2	—	—	—	—
		a-3	—	—	—	—
		a-4	—	—	—	—
	(b)	b-1	—	—	—	0.05
		b-2	0.0005	0.01	0.05	—
		b-3	—	—	—	—
		b-4	—	—	—	—
耐 候 性 評 価	初期YI		1.8	2.1	2.9	1.9
	500時間後YI		7.6	6.2	5.8	5.4
	ΔYI		5.8	4.1	2.9	3.5

【0032】

【表2】

第1表-2

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配 合 割 合	(a)	a-1	0.5	—	—	0.5
		a-2	—	0.5	—	—
		a-3	—	—	0.5	—
		a-4	—	—	—	—
	(b)	b-1	—	—	—	—
		b-2	0.0005	—	—	—
		b-3	—	0.0005	0.05	—
		b-4	—	—	—	0.05
耐 候 性 評 価	初期YI		2.2	2.8	2.1	2.8
	500時間後YI		4.8	5.8	5.9	5.6
	ΔYI		2.6	3.0	3.8	2.8

【0033】

【表3】

第1表-3

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配 合 割 合	(a)	a-1	0.5	—	2.5	0.5	—
		a-2	—	—	—	—	—
		a-3	—	—	—	—	—
		a-4	—	—	—	—	0.5
	(b)	b-1	—	—	—	—	—
		b-2	—	—	0.0005	1.5	0.2
		b-3	—	0.002	—	—	—
		b-4	—	—	—	—	—
耐 候 性 評 価	初期YI		1.4	2.0	3.4	4.8	5.8
	500時間後YI		8.0	17.9	5.4	9.7	9.4
	ΔYI		6.6	15.9	2.0	4.9	3.8

【0034】

候性を有する成形品を得ることができるポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

【発明の効果】本発明によれば、高圧水銀ランプやメタルハイドランプなどの光を照射した場合でも十分な耐

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08K 5/353

G02B 1/04

識別記号

FI

C08K 5/353

G02B 1/04

テームコード(参考)